

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109142
(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.CI.
G03F 7/004
C08K 5/00
C08K 5/3417
C08K 5/36
C08L101/00
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 11-290249

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 12.10.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEKAZU
MIYAMOTO MASAHIRO
IWANAGA SHINICHIRO
CHIN YOKO

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain positive type and negative type radiation sensitive resin compositions each sensitive to not only short-wavelength radiation such as far UV but also ordinary UV, having high sensitivity and high resolution, capable of forming a rectangular resist pattern and excellent in shelf stability even in the presence of a basic compound.

SOLUTION: The positive type radiation sensitive resin composition contains (A) a radiation sensitive acid generator, (B) a sensitizer comprising a carbazole compound typified by N-ethylcarbazole or 9,9'-diethyl-3,3'-dicarbazole and (C) (1) an acid dissociable group-containing resin which is made alkali-soluble when the acid dissociable group is dissociated or (2) an alkali-soluble resin and an alkali solubility controlling agent. The negative type radiation sensitive resin composition contains the components A and B, (C) an alkali-soluble resin and (D) a crosslinking agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-109142

(P2001-109142A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 3		5 0 3 A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/3417		5/3417	
5/36		5/36	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全21頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平11-290249

(22)出願日 平成11年10月12日(1999.10.12)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 小林 英一
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 宮本 昌宏
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(74)代理人 100100985
弁理士 福沢 俊明

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

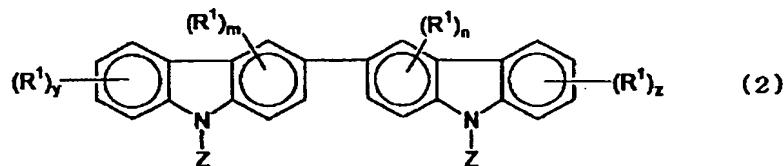
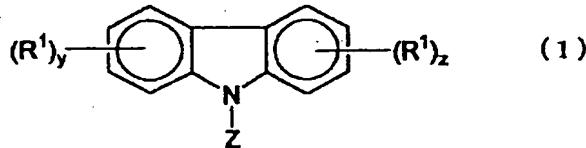
【課題】 遠紫外線の如き短波長放射線のみならず、通常の紫外線にも感応し、高感度、高解像度で、矩形のレジストパターンを形成することができ、かつ塩基性化合物の存在下でも保存安定性に優れたポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A)感放射線性酸発生剤、(B)N-エチルカルバゾール、9, 9'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾール等で代表されるカルバゾール化合物からなる増感剤、並びに(C) (イ)その酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる酸解離性基含有樹脂、または(ロ)アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有する。ネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記(A)成分と(B)成分、(C)アルカリ可溶性樹脂、並びに(D)架橋剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 感放射線性酸発生剤、(B) 下記式(1)または式(2)で表されるカルバゾール化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる増感剤、

【化1】



〔式(1)および式(2)において、R¹はハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、ニトロ基または炭素数1～19の1価の有機基を示し、複数存在するR¹は相互に同一でも異なってもよく、yおよびzはそれぞれ0～4の整数、mおよびnはそれぞれ0～2の整数であり、Zは炭素数1～18の1価の有機基を示し、複数存在するZは相互に同一でも異なってもよい。〕並びに(C)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ)アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 感放射線性酸発生剤、(B) 請求項1記載のカルバゾール化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる増感剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、並びに(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のカルバゾール系増感剤を含有し、特に*i*線等の紫外線、あるいはKrFエキシマレーザー等ArFエキシマレーザー等の遠紫外線を含む各種の放射線を用いる微細加工に有用なレジストとして好適なポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が急速に進行しており、近年では、サブミクロンサイズの微細加工を安定して行なうことができる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストについても、微細な線幅のレジストパターンを高精度に形成できることが求めら

【化2】

れており、その観点から、より短波長の放射線を用いるリソグラフィー技術、輪帯照明などの変形照明技術や、位相シフトマスクを用いた超解像技術が種々検討されている。従来の水銀灯の*i*線を光源とするナフトキノンジアジドーノボラック樹脂系レジストでは線幅0.60μmの微細加工が可能であるが、前述したような加工サイズの微細化の流れの中で、特に短波長の放射線に対応できる機能を備えた化学增幅型レジストは、近年における精力的な開発努力により、前記ナフトキノンジアジドーノボラック樹脂系レジストの性能を凌駕しつつあり、脚光を浴びている。そして、このような状況を反映して、近年、遠紫外線などの短波長放射線に向けて開発された化学增幅型レジストを*i*線などの通常の紫外線領域でも用いたいというニーズが高まってきた。しかしながら、遠紫外線、X線、電子線等の短波長放射線用に開発された化学增幅型レジストの感光剤である通常の感放射線性酸発生剤、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩や2,6-ジニトロベンジルのスルホン酸エステル等のスルホン酸エステル類、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンなどのジアゾメタン化合物等は、遠紫外線、X線や電子線といった短波長放射線の照射下では効率よく酸を発生するものの、*i*線などの通常の紫外線では、吸光係数が小さすぎて、十分な酸を発生しないものが殆どであった。また、ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルなど、通常の紫外線でも比較的効率良く酸を発生する化合物も、例えば通常の化学增幅型レジストに用いられる酸拡散制御剤などの塩基性化合物の存在下では、保存安定性が悪いなどの短所があり、実用性に乏しいという問題があった。このような状況から、塩基性化合物の存在下における保存安定性を損なうことなく、遠紫外線、X線、電子線等の短波長放射線のみならず、g線、*i*線等の通常の紫外線でも、効率良く酸を発生できるとともに、優れたレジスト性能(高解像度、良形状等)を有す

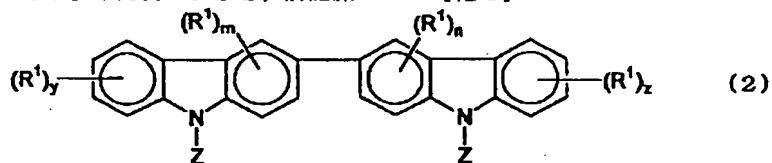
るポジ型およびネガ型の化学增幅型レジストの開発が強く求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、遠紫外線の如き短波長放射線のみならず、通常の紫外線に対しても有効に感応し、高感度、高解像度で、矩形のレジストパターンを形成することができ、かつ塩基性化合物の存在下でも保存安定性に優れた化学增幅型レジストとして有用なポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課



【0007】式(1)および式(2)において、R¹はハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、ニトロ基または炭素数1～19の1価の有機基を示し、複数存在するR¹は相互に同一でも異なってもよく、yおよびzはそれぞれ0～4の整数、mおよびnはそれぞれ0～2の整数であり、Zは炭素数1～18の1価の有機基を示し、複数存在するZは相互に同一でも異なってもよい。]並びに(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または (ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第1発明」という。)、によって達成される。

【0008】また、本発明によると、前記課題は、第二に、(A) 感放射線性酸発生剤、(B) 前記式(1)または式(2)で表されるカルバゾール化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる増感剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、並びに(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物(以下、「第1発明」という。)、によって達成される。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

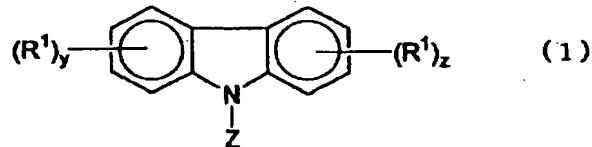
(A) 酸発生剤

第1発明および第2発明における感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、放射線の照射(以下、「露光」という。)により化学変化が生じて、酸を生成する作用を有する成分である。このような酸発生剤としては、例えば、①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物等を挙げることができ、少なくともオニウム塩を用いることが好ましい。以下、

題は、第一に、(A) 感放射線性酸発生剤、(B) 下記式(1)または式(2)で表されるカルバゾール化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる増感剤、

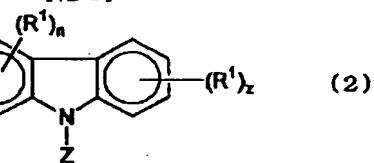
【0005】

【化3】



【0006】

【化4】



これらの酸発生剤の例を示す。

【0010】①オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムペーフルオロー-n-ブタノンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-デシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペーフルオロー-n-ブタノンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-デシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、

【0011】トリフェニルスルホニウムペーフルオロー-n-ブタノンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ト

リフェニルスルホニウムビレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンジンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンジンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カソファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタジスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムバーフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタジスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムビレンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンジンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムn-オクタジスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムバーフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタジスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムビレンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンジンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム10-カソファースルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-オクタジスルホネート等を挙げることができる。

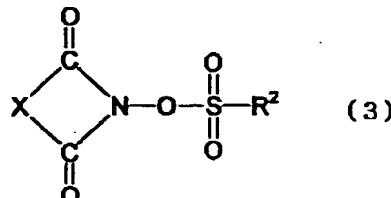
【0012】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、 α -メチロールベンゾインパフルオロ-n-ブタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタジスルホネート、 α -メチロールベンゾイン2-トリフルオロメチルベンゼンジンスルホネート等を挙げることができる。

④スルホンイミド化合物：スルボンイミド化合物としては、例えば、下記式(3)で表される化合物を挙げることができる。

【0013】

【化5】



〔式(3)において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R²はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

【0014】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘブタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カソファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0015】N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘブタン-5,

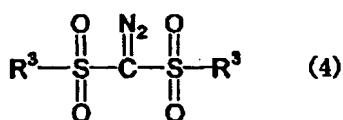
6-オキシー-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシー-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド。

【0016】N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニル)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシー-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

⑤ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(4)

【0017】

【化6】



(式(4)において、R³はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示し、複数存在するR³は相互に同一でも異なってもよい。)

【0018】で表される化合物を挙げることができる。ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、(シクロヘキシルスルホニル)

(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタ

ン等を挙げることができる。これらの酸発生剤のうち、オニウム塩化合物が好ましい。第1発明および第2発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】(B) 増感剤

第1発明および第2発明における増感剤は、前記式

(1) で表されるカルバゾール化合物(以下、「カルバゾール化合物(1)」)と/or(2)で表されるカルバゾール化合物(以下、「カルバゾール化合物(2)」)の群から選ばれる少なくとも1種からなる。本発明によると、遠紫外線、X線や荷電粒子線の如き短波長放射線、特にK_rFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー等の遠紫外線向けに好適な、一般的な酸発生剤を、カルバゾール骨格を有する特定の増感剤と組合せることにより、これらの短波長放射線の波長領域のみならず、g線、i線等の通常の紫外線の波長領域においても高感度化を達成することができる。しかも、第1発明および第2発明における(A)酸発生剤と(B)増感剤との組み合わせは、特に塩基性化合物の存在下においても、感放射線性樹脂組成物の溶液状態での保存安定性を損なうことがないものである。第1発明および第2発明におけるカルバゾール化合物(1)およびカルバゾール化合物(2)は、既知のアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアシン類等の増感剤と比較して、増感効果が極めて高く、実用性に優れたものである。

【0020】式(1)および式(2)において、R¹のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。また、R¹の炭素数1~19の1価の有機基としては、例えば、炭素数1~19の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基；炭素数2~19の直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基；炭素数6~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリール基；炭素数7~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアラルキル基；炭素数8~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリールアルケニル基；炭素数1~19の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシリル基；炭素数6~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリールオキシ基；炭素数7~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアラルキルオキシ基；炭素数1~19の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族アシル基；炭素数7~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環の芳香族アシル基；炭素数2~19の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基；炭素数7~19の单環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。また、R¹の前記炭素数1~19の1価の有機基は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、水酸基、メルカプト基、シアノ

基、ニトロ基またはアジド基からなる基の1種以上で置換されていてもよい。

【0021】以下、R¹におけるハロゲン原子、水酸基、メルカブト基、シアノ基またはニトロ基からなる基の1種以上で置換されていてもよい炭素数1～19の1価の各有機基については、ハロゲン原子、水酸基、メルカブト基、シアノ基またはニトロ基からなる基の1種以上で置換されていてもよい炭素数1～19の直鎖状、分歧状または環状のアルキル基を「(置換)アルキル基」、ハロゲン原子、水酸基、メルカブト基、シアノ基またはニトロ基からなる基の1種以上で置換されていてもよい炭素数6～19の直鎖状、分歧状または環状のアリール基を「(置換)アリール基」等のように簡略して表記する。

【0022】R¹において、(置換)アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、メルカブトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基等を挙げることができる。また、(置換)アルケニル基の具体例としては、ビニル基、プロペニル基(アリル基)、イソブロペニル基、1-ブテニル基、2-メチル-1-ブロペニル基、2-メチルアリル基、1-ヘキセニル基、1-シクロヘキセニル基、1-オクテニル基、トリフルオロエテニル基、1-クロロエテニル基、4-ヒドロキシ-1-ブテニル基等を挙げることができる。

【0023】また、(置換)アリール基としては、フェニル基、p-トトリル基、2,4-キシリル基、3,5-キシリル基、クメリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-ビレニル基、p-クメニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、p-メルカブトフェニル基、p-シアノフェニル基等を挙げることができる。また、(置換)アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、p-トトリルメチル基、2-ナフチルメチル基、o-フルオロベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、フェネチル基、o-フルオロベンジル基等を挙げることができる。また、(置換)アリールアルケニル基の具体例としては、スチリル基、シンナミル基、o-フルオロスチリル基等を挙げることができる。

【0024】また、(置換)アルコキシル基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-

ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ヒドロキシメトキシ基、メルカブトメトキシ基、シアノメトキシ基等を挙げることができる。また、(置換)アリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、5-ナフタセニル基、1-インデニルオキシ基、o-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、p-クメニルオキシ基、p-シクロヘキシルフェノキシ基、o-フルオロフェノキシ基、o-メルカブトフェノキシ基等を挙げることができる。また、(置換)アラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ基、p-トトリルメチルオキシ基、2-ナフチルメチルオキシ基、o-フルオロベンジルオキシ基、p-ヒドロキシベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等を挙げができる。

【0025】また、(置換)脂肪族アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、イソバレリル基、ビパロイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、パルミトイ基、ステアロイル基、シクロヘキシカルボニル基、クロロアセチル基、ヒドロキシアセチル基、シアノアセチル基等を挙げができる。また、(置換)芳香族アシル基の具体例としては、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、o-フルオロベンゾイル基、p-ヒドロキシベンゾイル基、p-シアノベンゾイル基、p-ニトロベンゾイル基等を挙げができる。

【0026】また、(置換)アルコキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブロボキシカルボニル基、i-ブロボキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、フルオロメトキシカルボニル基、クロロメトキシカルボニル基、シアノメトキシカルボニル基、ニトロメトキシカルボニル基等を挙げができる。また、(置換)アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、p-トトリルオキシカルボニル基、2,3-キシリルオキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基、p-ヒドロキシフェノキシカルボニル基、m-アジドフェノキシカルボニル基等を挙げができる。

【0027】式(1)および式(2)におけるR¹としては、特に、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、t-ブチル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基等が好ましい。式(1)および式(2)におけるR¹が、例えばアミノ基やアルキル置換アミノ基のように塩基性を示す基である場合は、露光により発生した酸がこれらの基で中和され、重合活性が低下するため好ましくない。次に、式(1)におけるyおよびzは、増感効果の観点から、それぞれ0、1または2であることが好

ましい。

【0028】次に、式(1)および式(2)において、Zの炭素数1～18の1価の有機基としては、例えば、炭素数1～18の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基；炭素数2～18の直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基；炭素数6～18の単環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリール基；炭素数7～18の単環または非縮合多環もしくは縮合多環のアラルキル基；炭素数1～18の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシル基；炭素数6～18の単環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリールオキシ基；炭素数7～18の単環または非縮合多環もしくは縮合多環のアラルキルオキシ基；炭素数1～18の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族アシル基；炭素数7～18の直鎖状、分岐状または環状の芳香族アシル基；炭素数2～18の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基；炭素数7～18の単環または非縮合多環もしくは縮合多環のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。Zの前記炭素数1～18の1価の有機基は、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、水酸基、メルカブト基、シアノ基またはニトロ基からなる基の1種以上で置換されていてもよい。

【0029】Zのハロゲン原子、水酸基、メルカブト基、シアノ基またはニトロ基からなる基の1種以上で置換されていてもよい炭素数1～18の1価の有機基の具体例としては、R¹について例示した前記（置換）アルキル基、（置換）アルケニル基、（置換）アリール基、（置換）アラルキル基、（置換）アリールアルケニル基、（置換）アルコキシル基、（置換）アリールオキシ基、（置換）アラルキルオキシ基、（置換）脂肪族アシル基、（置換）芳香族アシル基、（置換）アルコキシカルボニル基、（置換）アリールオキシカルボニル基、（置換）アラルキルオキシカルボニル基のうち、1価の有機基の炭素数が1～18である基等を挙げができる。式(1)および式(2)におけるZとしては、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、ビニル基、フェニル基等が好ましい。式(1)におけるZが水素原子の場合、および式(2)における2個のZのうち少なくとも一方が水素原子の場合は、カルバゾール化合物が露光により発生した酸を中和し、重合活性を阻害するが、Zが前記したような有機基であることにより、カルバゾール化合物(1)およびカルバゾール化合物(2)による増感効果が顕著に発揮される。

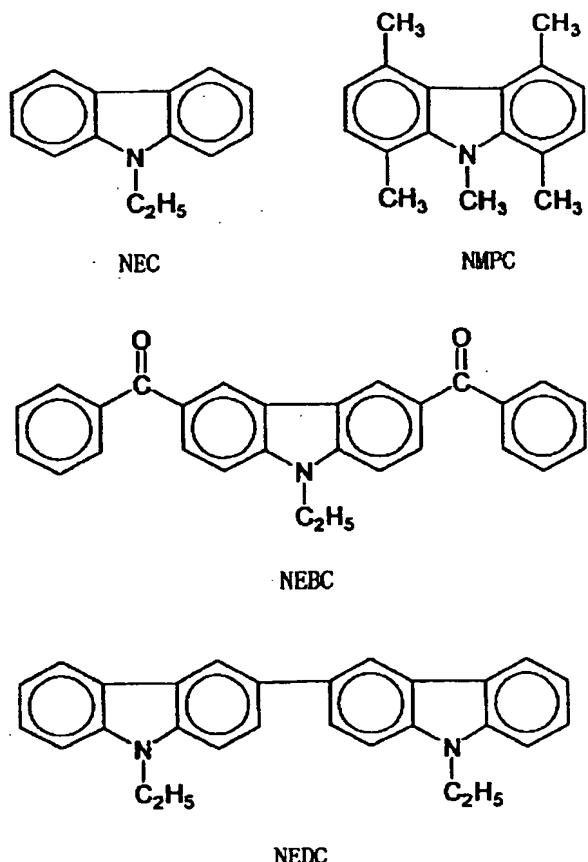
【0030】カルバゾール化合物(1)としては、N-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール（以下、「NEC」という。）、N-n-ブロピルカルバゾール、N-i-ブロピルカルバゾール、N-n-ブチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルカル

バゾール、3-メチル-N-メチルカルバゾール、3-メチル-N-エチルカルバゾール、1, 3, 6, 8, 9-ペントメチルカルバゾール、1, 4, 5, 8, 9-ペントメチルカルバゾール（以下、「NMPC」という。）、3-ホルミル-N-メチルカルバゾール、3-ホルミル-N-エチルカルバゾール、3-アセチル-N-メチルカルバゾール、3-アセチル-N-エチルカルバゾール、N-メチル-3, 6-ビス(ベンゾイル)カルバゾール、N-メチル-3, 6-ビス(ベンゾイル)カルバゾール（以下、「NEBC」という。）等が好ましく、特に、NEC、NMPC、NEBC等が好ましい。

【0031】また、カルバゾール化合物(2)としては、9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジカルバゾール、9, 9'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾール（以下、「NEDC」という。）、9, 9'-ジ-n-ブロピル-3, 3'-ジカルバゾール、9, 9'-ジ-i-ブロピル-3, 3'-ジカルバゾール、9, 9'-ジ-n-ブチル-3, 3'-ジカルバゾール、9, 9'-ジビニル-3, 3'-ジカルバゾール、9, 9'-ジフェニル-3, 3'-ジカルバゾール、6, 6', 9, 9'-テトラメチル-3, 3'-ジカルバゾール、6, 6', 9, 9'-テトラエチル-3, 3'-ジカルバゾール、6, 6'-ジメチル-9, 9'-ジビニル-3, 3'-ジカルバゾール、6, 6'-ジメチル-9, 9'-ジフェニル-3, 3'-ジカルバゾール等が好ましく、特に、NEDC等が好ましい。以下に、NEC、NMPC、NEBCおよびNEDCの化学式を示す。

【0032】

【化7】



【0033】解離性基含有樹脂

第1発明（成分（C）（イ））における酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば後述する式（5）～（8）で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0034】酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシリル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチ

ル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、p-ブロモフェナシル基、p-メトキシフェナシル基、p-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、p-ブロモベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-メチルチオベンジル基、p-エトキシベンジル基、p-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロボキシカルボニルメチル基、i-ブロボキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロボキシカルボニルエチル基、1-i-ブロボキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げができる。

【0035】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-ブロビル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルブロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-ブロビルジメチルシリル基、メチルジ-i-ブロビルシリル基、トリ-i-ブロビルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-ブロビルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-ブロビルゲルミル基、トリ-i-ブロビルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-ブロボキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げができる。

【0036】前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイール基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロボイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシリル基等を挙げることができる。さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げができる。これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブロトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、t-ブチル基、トリメチルシリル基、t-ブロトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0037】酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～100%、さらに好ましくは15～100%である。また、酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「M_w」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法、酸解離性基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。第1発明における酸解離性基含有樹脂としては、特に、ポリ（ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の一部を前記酸解離性基で置換した樹脂、ヒドロキシスチレンおよび/またはヒドロキシ-α-メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中のフェノール

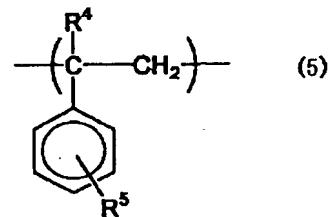
性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。酸解離性基含有樹脂はまた、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものであり、第1発明の成分（C）（ロ）におけるアルカリ溶解性制御剤の範疇に入るものである。第1発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0038】アルカリ可溶性樹脂

第1発明（成分（C）（ロ））および第2発明（成分（C））におけるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記式（5）～（7）で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式（8）で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げができる。

【0039】

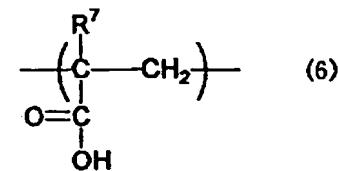
【化8】



〔式（5）において、R⁴は水素原子またはメチル基を示し、R⁵は-OH、-COOH、-R⁶-COOH、-O-R⁶-COOHまたは-OCO-R⁶-COOH（但し、-R⁶-は-(CH₂)_g-を示し、gは1～4の整数である。）を示す。〕

【0040】

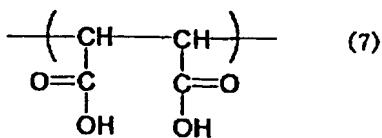
【化9】



〔式（6）において、R⁷は水素原子またはメチル基を示す。〕

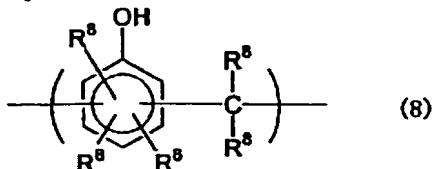
【0041】

【化10】



【0042】

【化11】



【式（8）において、 R^8 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、複数存在する R^8 は相互に同一でも異なってもよい。】

【0043】アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式（5）～（7）で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する单量体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂は、例えば式（5）～（7）で表される繰返し単位に対応する单量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する单量体とともに、（共）重合することにより製造することができる。これらの（共）重合は、单量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

【0044】また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式（8）で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式（8）で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で

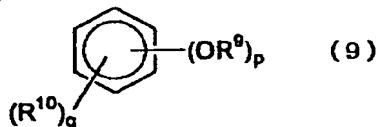
（共）重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げができる。

【0045】アルカリ可溶性樹脂中の式（5）～（8）で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わることが、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、式（5）、式（8）等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式（5）、式（8）等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。第1発明および第2発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ（ヒドロキシスチレン）、ヒドロキシスチレンとヒドロキシ- α -メチルスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。第1発明および第2発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0046】溶解制御剤

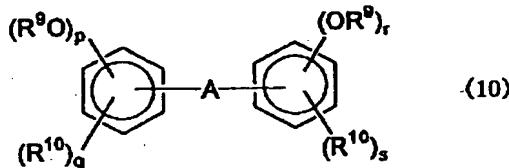
次に、第1発明（成分（C）（ロ））におけるアルカリ溶解制御剤（以下、「溶解制御剤」という。）としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基（以下、「酸解離性置換基」という。）を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について挙げた置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシリル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げができる。溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式（9）～（14）で表される化合物等を挙げることができる。

【0047】
【化12】



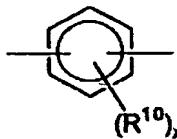
〔式(9)において、R⁹は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシリル基または環式酸解離性基からなる酸解離性基を示し、複数存在するR⁹は相互に同一でも異なってもよく、R¹⁰は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在するR¹⁰は相互に同一でも異なってもよく、pは1以上の整数、qは0以上の整数で、p+q≤6である。〕

【0048】
【化13】



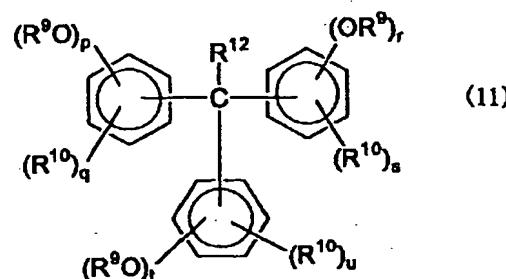
〔式(10)において、R⁹およびR¹⁰は式(9)と同義であり、Aは単結合、-S-、-O-、-CO-、-COO-、-SO-、-SO₂-、-C(R¹¹)₂-（但し、R¹¹は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~11のアシリル基、フェニル基またはナフチル基を示し、複数存在するR¹¹は相互に同一でも異なってもよい。）または

【0049】
【化14】



〔但し、R¹⁰は前記と同じであり、xは0~4の整数である。〕を示し、p、q、rおよびsはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、p+r≥1である。〕

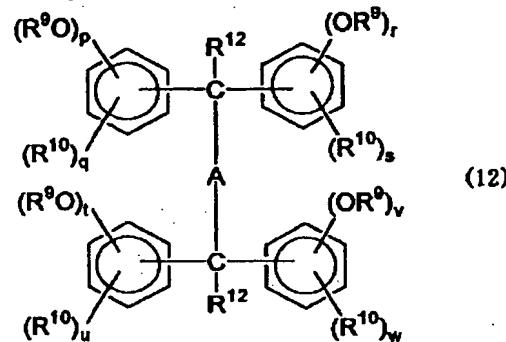
【0050】
【化15】



〔式(11)において、R⁹およびR¹⁰は式(9)と同義であり、R¹²は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し、p、q、r、s、tおよびuはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、p+r+t≥1である。〕

【0051】

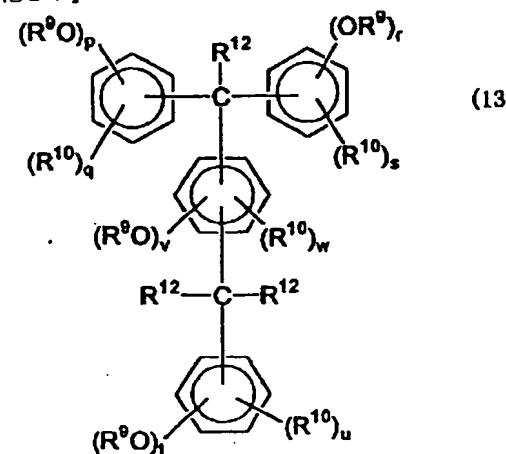
【化16】



〔式(12)において、R⁹およびR¹⁰は式(9)と同義であり、Aは式(10)と同義であり、R¹²は式(11)と同義であり、複数存在するR¹²は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、v+w≤5、p+r+t+v≥1である。〕

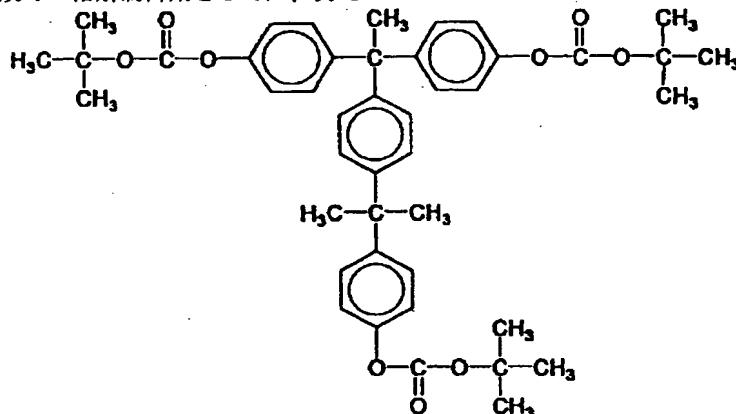
【0052】

【化17】



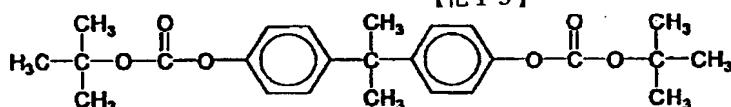
(式(13)において、R⁹およびR¹⁰は式(9)と同義であり、R¹²は式(11)と同義であり、複数存在するR¹²は相互に同一でも異なってもよく、p、q、r、s、t、u、vおよびwはそれぞれ0以上の整数で、p+q≤5、r+s≤5、t+u≤5、v+w≤4、p+r+t+v≥1である。)

【0053】また、高分子の溶解制御剤としては、例え



(14)

【0055】



(15)

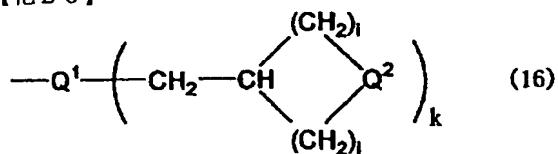
【0056】第1発明において、溶解制御剤は、低分子化合物、高分子化合物（即ち、酸解離性基含有樹脂）それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

【0057】(D)架橋剤

第2発明（成分(D)）における酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物（以下、「架橋剤」という。）は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物である。このような架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基（以下、「架橋性置換基」という。）を有する化合物を挙げることができ。架橋剤における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式(16)～(20)で表される基等を挙げることができる。

【0058】

【化20】



(16)

ば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。第1発明における溶解制御剤としては、特に、下記式(14)あるいは式(15)で表される化合物が好ましい。

【0054】

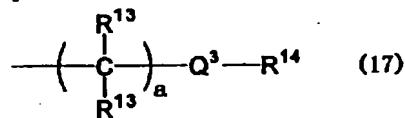
【化18】

【化19】

【式(16)において、kは1または2であり、Q¹は、k=1のとき、単結合、-O-、-S-、-COO-もしくは-NH-を示すか、またはk=2のとき、3価の窒素原子を示し、Q²は-O-または-S-を示し、iは0～3の整数、jは1～3の整数で、i+j=1～4である。】

【0059】

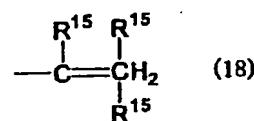
【化21】



【式(17)において、Q³は-O-、-COO-または-CO-を示し、R¹³は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、複数存在するR¹³は相互に同一でも異なってもよく、R¹⁴は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～14のアラルキル基を示し、aは1以上の整数である。】

【0060】

【化22】

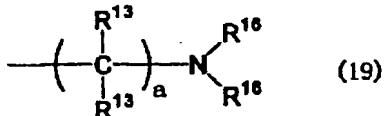


(18)

【式(18)において、R¹⁵は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、複数存在するR¹⁵は相互に同一でも異なってもよい。】

【0061】

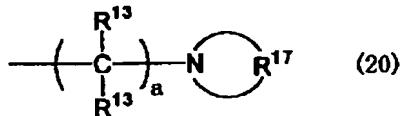
【化23】



【式(19)において、R¹³およびaは式(17)と同義であり、R¹⁶は炭素数1～5のアルキロール基を示し、複数存在するR¹⁶は相互に同一でも異なってもよい。】

【0062】

【化24】



【式(20)において、R¹³およびaは式(17)と同義であり、R¹⁷は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3～8員環を形成する2価の有機基を示す。】

【0063】このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。前記架橋性置換基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0064】これらの架橋性置換基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物はCYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305(三井サイアナミッド製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物は、CYMEL 1174(三井サイアナミッド製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物はMX 290(三和ケミカル製)等の商品名で、市販されている。架橋剤としては、さらに、前記アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。第2発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、例えば、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。第2発明において、架橋剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0065】第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。まず、第1発明において、(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01～70重量部、好ましくは0.05～50重量部、特に好ましくは0.1～20重量部である。この場合、(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量が0.01重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対する(B)増感剤の割合は、通常、1～90重量%、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～50重量%である。この場合、(B)増感剤の割合が1重量%未満では、紫外

線の波長領域における感度の改善効果が低下する傾向があり、一方90重量%を超えると、レジストパターンを矩形に形成することが困難となる傾向がある。また、溶解制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～150重量部、好ましくは5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部である。この場合、溶解制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。

【0066】第1発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔1-1〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.01～70重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して1～90重量%、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-2〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.01～70重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して1～90重量%、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～150重量部であり、さらに好ましくは、〔1-3〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.05～50重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して5～70重量%、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-4〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.05～50重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して5～70重量%、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～100重量部であり、特に好ましくは、〔1-5〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.1～20重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して10～50重量%、および酸解離性基含有樹脂100重量部、または〔1-6〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.1～20重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して10～50重量%、アルカリ可溶性樹脂100重量部および溶解制御剤5～50重量部である。

【0067】次に、第2発明において、(A)酸発生剤および(B)増感剤の合計配合量は、(C)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01～70重量部、好ましくは0.1～20重量部である。この場合、(A)酸発生剤および(B)増感剤の合計配合量が0.01重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対する(B)増感剤の割合は、通常、1～90重量%、好ましくは5～70

重量%、さらに好ましくは10～50重量%である。この場合、(B)増感剤の割合が1重量%未満では、紫外線の波長領域における感度の改善効果が低下する傾向があり、一方90重量%を超えると、レジストパターンを矩形に形成することが困難となる傾向がある。また、(D)架橋剤の配合量は、(C)アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、5～95重量部、好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。この場合、(D)架橋剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。

【0068】第2発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、〔2-1〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.01～70重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して1～90重量%、(C)アルカリ可溶性樹脂100重量部および(D)架橋剤5～95重量部であり、さらに好ましくは、〔2-2〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.05～50重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して5～70重量%、(C)アルカリ可溶性樹脂100重量部および(D)架橋剤15～85重量部であり、特に好ましくは、〔2-3〕(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計配合量0.1～20重量部、(B)増感剤の割合が(A)酸発生剤と(B)増感剤との合計量に対して10～50重量%、(C)アルカリ可溶性樹脂100重量部および(D)架橋剤20～75重量部である。

【0069】添加剤

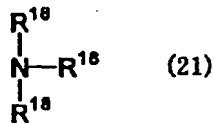
第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、界面活性剤等の各種の添加剤を配合することができます。また、前記(A)酸発生剤および酸解離性基含有樹脂を含有する第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに前記アルカリ可溶性樹脂および/または溶解制御剤を配合することができる。前記酸拡散制御剤は、露光により(A)酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する。このような酸拡散制御剤を使用することにより、ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに、露光後の引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

【0070】このような酸拡散制御剤としては、露光やペークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その例としては、下記式(21)で表される化

合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0071】

【化25】



〔式（21）において、R¹⁸は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、複数存在するR¹⁸は相互に同一でも異なってもよい。〕

【0072】含窒素化合物（I）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジ

ン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0073】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（I）、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物（I）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。第1発明および第2発明における酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、0.01~1.0重量部、好ましくは0.05~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が0.01重量部未満では、プロセス条件によつては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがあり、一方1.0重量部を超えると、レジストとしての感度や現像性が低下する傾向がある。

【0074】また、前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業製）、ボリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクト製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友シリエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0075】溶剤

第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、

固形分濃度が例えば2～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルブロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を挙げができる。これらの溶

剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0076】さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0077】レジストパターンの形成

第1発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第2発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、「P B」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線は、g線(波長436nm)やi線(波長365nm)等の紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)やArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することができる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理(以下、「P E B」という。)を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは70～170℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶

性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0078】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

i線レジストの感度

シリコンウェハー上に形成した膜厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト被膜に、パターンマスクを介し、露光量を変えて露光したのち、直ちにPEBを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、水銀灯の*i*線を光源としてレジストパターンを形成したとき、線幅 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を、*i*線レジストの感度とした。

KrFエキシマレーザーレジストの感度

シリコンウェハー上に形成した膜厚 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト被膜に、パターンマスクを介し、露光量を変えて露光したのち、直ちにPEBを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、KrFエキシマレーザーを光源としてレジストパターンを形成したとき、線幅 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を、KrFエキシマレーザーの感度とした。

パターン形状

シリコンウェハー上に形成した1L1Sの方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、 $0.90 \leq Lb / La \leq 1$ を満足し、かつパターン上層部が矩形であるものを、パターン形状が“良好”であるとした。

【0079】各実施例で用いた各成分は、下記の通りである。

【I】ポジ型感放射線性樹脂組成物

(A) 酸発生剤

(A-1) トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

(A-2) トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート

(A-3) ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カシアスルホネート

(A-4) ジフェニル(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート

(A-5) ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート

【0080】(B) 増感剤

(B-1) NEC

(B-2) NEBC

(B-3) NMP C

(B-4) NEC

【0081】酸解離性基含有樹脂

(C-1) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂(Mw=9,000)

(C-2) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の20モル%がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂(Mw=25,000)

(C-3) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の水素原子の32モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂(Mw=15,000)

(C-4) p-ヒドロキシスチレンとt-ブチルアクリレートとスチレンの3元共重合体(共重合モル比=65:20:15)(Mw=10,000)

アルカリ可溶性樹脂

(C-5) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)

(Mw=7,500)

アルカリ溶解性制御剤

(C-6) 式(14)で表される化合物

(C-7) 式(15)で表される化合物

【0082】その他の成分

酸拡散制御剤として、トリ-n-ブチルアミン(β -1)、ニコチン酸アミド(β -2)あるいはベンズイミダゾール(β -3)を用い、溶剤として、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル(γ -1)、3-エトキシプロピオン酸エチル(γ -2)あるいはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(γ -3)を用いた。

【0083】(II) ネガ型感放射線性樹脂組成物

(A) 酸発生剤

【I】ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

(B) 増感剤

【I】ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。アルカリ可溶性樹脂

(C-5) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=7,500)

(C-8) p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体(共重合モル比=8:2)(Mw=4,000)

架橋剤

(D-1) ジメトキシメチルウレア(商品名MX290、三和ケミカル製)

(D-2) テトラメトキシメチルグリコールウリル(商品名CYMEL1174、三井サイアナミッド製)

その他の成分

【I】ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた酸拡散制御剤および溶剤と同様のものを用いた。

【0084】

【実施例】実施例1~6

表1(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合

して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過して、各ポジ型感放射線性樹脂組成物の溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表2に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚2.0 μmまたは膜厚0.7 μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、

(株)ニコン製i線照射装置(商品名NSR-2205 i20d)またはKrfエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2005 EX8A)を用い、マスクパタ

ーンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23°Cで60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各実施例の評価結果を、表3に示す。

【0085】

【表1】

表1(ポジ型感放射線性樹脂組成物の組成)

	(A) 酸発生剤 (部)	増感剤 (部)	酸解離性基含有 樹脂またはアル カリ可溶性樹脂 (部)	溶解抑制剤 (部)	酸拡散抑制 剤 (部)	溶 剂 (部)
実施例1	A-1(2)	B-1(0.5)	C-1(100)	—	β-1(0.20)	γ-1(350)
実施例2	A-3(3)	B-1(0.7)	C-2(100)	—	β-2(0.30)	γ-1(200) γ-2(150)
実施例3	A-2(2)	B-2(0.5)	C-4(100)	—	β-1(0.30)	γ-1(200) γ-2(150)
実施例4	A-2(1) A-4(1)	B-1(0.2)	C-3(80)	C-6(20)	β-1(0.25)	γ-1(200) γ-3(150)
実施例5	A-5(2)	B-1(0.5) B-3(0.5)	C-4(95) C-5(5)	—	β-2(0.10) β-3(0.20)	γ-1(200) γ-2(150)
実施例6	A-1(2)	B-2(0.5) B-4(0.2)	C-2(90)	C-7(10)	β-3(0.30)	γ-3(350)

【0086】

表2(ポジ型感放射線性樹脂組成物の評価条件)

	P B		露光光源 (波長)	P E B		レジスト被 膜の膜厚 (μm)
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)	
実施例1	90	90	i線 (365 nm)	90	90	2.0
実施例2	90	60	i線 (365 nm)	100	60	2.0
実施例3	130	60	i線 (365 nm)	150	90	2.0
実施例4	100	90	i線 (365 nm)	110	60	2.0
実施例5	110	60	i線 (365 nm)	110	60	2.0
実施例6	90	60	Krfエキシマ レーザー (248 nm)	100	60	0.7

【0087】

【表3】

表 3 (ポジ型感放射線性樹脂組成物の評価結果)

	感度 (mJ/cm ²)	パターン形状
実施例1	160	良好
実施例2	150	良好
実施例3	120	良好
実施例4	220	良好
実施例5	200	良好
実施例6	21	良好

【0088】実施例7~12

表4 (但し、部は重量に基づく。) に示す各成分を混合

表 4 (ネガ型感放射線性樹脂組成物の組成)

	(A) 酸発生剤 (部)	増感剤 (部)	酸解離性基含有 樹脂またはアル カリ可溶性樹脂 (部)	架橋剤 (部)	酸拡散抑制 剤 (部)	溶 剂 (部)
実施例7	A-3 (2)	B-1 (0.7)	C-5 (100)	D-1 (8)	β -1(0.20)	γ -1 (200) γ -2 (150)
実施例8	A-3 (3)	B-2 (0.5)	C-8 (100)	D-1 (8)	β -1(0.20)	γ -1 (200) γ -2 (150)
実施例9	A-2 (2)	B-2 (0.5) B-3 (0.3)	C-8 (100)	D-1 (5) D-2 (5)	β -3(0.30)	γ -1 (350)
実施例10	A-4 (1)	B-1 (0.5)	C-5 (80)	D-2 (8)	β -1(0.25)	γ -1 (200) γ -3 (150)
実施例11	A-1 (2)	B-1 (1.0)	C-8 (95)	D-2 (12)	β -1(0.20) β -2(0.10)	γ -1 (200) γ -2 (150)
実施例12	A-5 (2)	B-2 (0.7)	C-8 (90)	D-2 (12)	β -3(0.30)	γ -2 (350)

【0090】

【表5】

して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過して、各ネガ型感放射線性樹脂組成物の溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンウェハー上に回転塗布したのち、表5に示す温度と時間にてP Bを行って、膜厚2.0 μmまたは膜厚0.7 μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、(株)ニコン製 i 線照射装置(商品名NSR-2205 i 20d)または(株)ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2005 EX8A)を用い、マスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表5に示す温度と時間にてP E Bを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各実施例の評価結果を、表6に示す。

【0089】

【表4】

表 5 (ネガ型感放射線性樹脂組成物の評価条件)

	P B		露光光源 (波長)	P E B		レジスト被 膜の膜厚 (μm)
	温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)	
実施例7	100	60	i線 (365 nm)	110	60	2.0
実施例8	95	60	i線 (365 nm)	105	60	2.0
実施例9	100	60	i線 (365 nm)	100	60	2.0
実施例10	100	90	KrF エキシマ レーザー (248 nm)	100	90	0.7
実施例11	90	60	i線 (365 nm)	90	60	2.0
実施例12	90	60	i線 (365 nm)	100	60	2.0

【0091】

【表6】

表 6 (ネガ型感放射線性樹脂組成物の評価結果)

	感度 (mJ/cm²)	パターン形状
実施例7	150	良好
実施例8	170	良好
実施例9	120	良好
実施例10	35	良好
実施例11	140	良好
実施例12	150	良好

【0092】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、(B)酸発生剤と共に、特定のカルバゾール化合物を併用することにより、高感度、高解像度で、矩形のレジストパターンを形成することができ、かつ塩基性化合物の存在下でも保存安定性に優れている。しかも、これらの感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き短波長放射線のみならず、g線やi線といった通常の紫外線に対しても有効に感応することができる。したがって、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用のレジストとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 101/00

G 03 F 7/039

H 01 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

C 08 L 101/00

G 03 F 7/039

H 01 L 21/30

テーマコード*(参考)

6 0 1

5 0 2 R

(72) 発明者 岩永 伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 陳 姚紅

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA11 AB16
AC01 AC08 AD01 AD03 BE00
BE10 BG00 CA28 CB13 CB29
CB41 CB42 CC17 CC20
4J002 BC121 BG011 BH021 CC031
CC032 CC162 CC182 CC192
CD002 CE001 EE028 EH008
EJ019 ET019 EU027 EU189
EV008 EV027 EV176 EV216
EV236 EV246 EV296 EX038
FD142 FD149 FD206 FD207
FD208 GP03